

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-199497

(43)Date of publication of application : 31.07.1997

(51)Int.Cl.

H01L 21/316

H01L 21/324

(21)Application number : 08-008557

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 22.01.1996

(72)Inventor : SAKAMOTO HIKARI
NISHIKAWA TAKESHI
TERADA TOSHIYUKI
HOSHINO TAIZO

(54) IMPROVEMENT OF SiC THERMAL OXIDATION FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for improving heat oxidation film characteristics so as to resolve the hysteresis and flat band shift of the C-V characteristics of a MOS capacitor which uses a thermal oxidation film formed on an SiC single crystal.

SOLUTION: After thermally oxidizing SiC, heat treatment is performed in the atmosphere of inactive gas such as Ar, He and N₂, and in the H₂ atmosphere, and hysteresis and flat band shift are resolved from the oxide film. The hysteresis is resolved by heat treatment in the H₂ atmosphere. The flat band shift is resolved by offsetting the flat band shift in the accumulation direction generated in the heat treatment by the inactive gas against the flat band shift in the inversion direction generated by the H₂ treatment. As for the heat treatment in the inactive gas atmosphere and H₂ atmosphere, the equivalent effects are obtained regardless of the order.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3420876

[Date of registration] 18.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The method of improving the thermal oxidation film of SiC which reduces the hysteresis and flat band shift which are characterized by having the process which anneals by hydrogen in the improvement approach of the thermal oxidation film of a SiC single crystal substrate following the process which oxidizes, and the process which anneals with inert gas.

[Claim 2] The time amount by said inert gas which anneals, and the time amount which anneals by hydrogen are a method of improving the thermal oxidation film of SiC which reduces the hysteresis according to claim 1 and flat band shift which are characterized by choosing so that the shift amount by each of a flat band shift may be compensated.

[Claim 3] The method of improving the thermal-oxidation film of SiC which reduces the hysteresis and the flat band shift which are characterized by to decide on each annealing time amount and to perform annealing by inert gas, and annealing by hydrogen to the oxidized SiC single crystal substrate so that the change by the side of the accumulation of the flat band shift by the annealing time amount in inert gas and the change by the side of the inversion of the flat band shift by the annealing time amount in hydrogen may be measured beforehand and they may be offset.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention offers the improvement approach of the thermal oxidation film which cancels both a hysteresis when an MOS capacitor (MOS capacitor) estimates from the thermal oxidation film produced on this single crystal with the conventional technique, and a flat band shift in the SiC single crystal used as a semiconductor device for environments-proof used under the power semiconductor device treating high tension and a high current, or an elevated temperature and a radiation environment.

[0002]

[Description of the Prior Art] A SiC semi-conductor is used as a charge for environments-proof of semiconductor device lumber used under the power semiconductor device treating high tension and a high current, or an elevated temperature and a radiation environment. SiC -- Si -- the same -- the inside of an oxidizing atmosphere, O₂ [for example,], or the thing to process in humidification oxygen (wet O₂) -- a front face -- SiO₂ from -- it is the point which forms the autooxidation film which changes, and other compound semiconductors including GaAs and the difference which it was at the time are shown.

[0003] About thermal oxidation of SiC old -- "R.F. Adamsky and others -- reference [-- Oxidation of Silicon Carbide in the Temperature Range 1200 deg.C to 1500 deg.C ; " J. Phys.Chem.vol 63, 1959] Technical disclosure is set and carried out. In recent years, Kano and others the thermal oxidation film formation approach by humidification oxygen in the 10th time organic thin film seminar (H6.12.9) of Japan Society for the Promotion of Science E.Stein von Kamienski and others [moreover,] Reference ["Effects of Ar and H₂ annealing on the electrical properties of oxides on 6H SiC " ; Materials Science and Engineering B29 (1995) 131-133] After [Ar] thermal oxidation or Ar+H₂ by humidification oxygen According to an ambient atmosphere Technical disclosure of the approach of heat-treating is carried out.

[0004] however, Kano and others and E.Stein von Kamienski ** -- when a flat band shift, a hysteresis, or its both have still appeared also by technique when the C-V measurement by the MOS capacitor estimates the property of an oxide film, for example, MOSFET is produced, the shift of the operating point of a transistor occurs and MOS mold component utilization is made difficult.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although an MOS mold component is producible by using the oxide film on SiC, it is required that there is no charge in the film in an oxide film and that there is not an oxide film / SiC interface state density. However, with the conventional technique, it cannot reply to the above-mentioned request. the technical problem which this invention tends to solve offers the approach of canceling a hysteresis and a flat band shift from this oxide film, and improving the thermal oxidation film -- it comes out, and it is and becomes utilizable [the MOS mold component made from SiC] by this invention.

[0006]

[Means for Solving the Problem] Above-mentioned The means for solving a technical problem is based on the method of improving the thermal oxidation film of SiC which reduces the hysteresis

and flat band shift which are characterized by having the process which anneals by hydrogen, and the process which anneals with inert gas following the process which oxidizes in the improvement approach of the thermal oxidation film of a SiC single crystal substrate.

[0007] Moreover, the technical-problem solution means of this invention depends the time amount by said inert gas which carries out annealing (heat treatment), and the time amount which anneals by hydrogen on the method of improving the thermal oxidation film of SiC which reduces said hysteresis and flat band shift which are characterized by choosing so that the shift amount by each of a flat band shift may be compensated.

[0008] Furthermore, the technical-problem solution means of this invention receives the oxidized SiC single crystal substrate. The change by the side of the accumulation (accumulation; are recording) of a flat band shift according to the annealing time amount in inert gas beforehand, So that the change by the side of the inversion (inversion; reversal) of the flat band shift by the annealing time amount in hydrogen may be measured and they may be offset It decides on each annealing time amount, and is based on the method of improving the thermal oxidation film of SiC which reduces the hysteresis and flat band shift which are characterized by performing annealing by inert gas, and annealing by hydrogen.

[0009] Below, The means for solving a technical problem of this invention is explained in detail.

[0010] It is after thermal oxidation, and Ar, helium and N₂ in oxygen or humidification oxygen.

Including, inert gas and H₂ Heat treatment to depend is performed one by one. As conditions for thermal oxidation by oxygen, 1000–1200 degrees C of temperature are 1050–1150 degrees C most preferably. Moreover, in thermal oxidation by humidification oxygen, about temperature conditions, it is the same as that of thermal oxidation by oxygen, and when the amount of humidification is expressed with a dew-point, it is 90 degrees C most preferably 85–95 degrees C. Heat treatment is faced and it is inert gas and H₂. The effectiveness brought about whichever it processes previously is the same. the effectiveness that heat treatment by inert gas shifts a flat band in the direction of accumulation — having — on the other hand — H₂ since it has the effectiveness of shifting a flat band in the direction of an inversion — inactive Guth — subsequently — H₂ or H₂ The thermal oxidation film without a flat band shift can be formed by subsequently performing heat treatment by inert gas one by one. Moreover, the operation which makes a hysteresis there be nothing although heat treatment by inert gas has effectiveness in hysteresis reduction is H₂ to what is not. Since heat treatment to depend has the operation which makes a hysteresis there be nothing, a hysteresis dissolution is H₂. It carries out by inside heat treatment. 1000–1200 degrees C of heat treatment temperature by inert gas are most preferably performed at 1150 degrees C. Moreover, 900–1100 degrees C of heat treatment temperature by H₂ are most preferably performed at 1000 degrees C. A heat treatment ambient atmosphere, the direction of the flat band shift in C–V measurement, and the condition of a hysteresis are shown in drawing 1 and 2.

[0011] drawing 1 — n mold 6 H–SiC, Si side, and carrier concentration: $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ a sample — temperature: — the C–V measurement result after performing heat treatment (1150 degrees C, 3 hours) by Ar is shown in the oxide film of 50nm of thickness which oxidized thermally for 3 hours and was formed using the humidification oxygen which has 1150 degrees C and a steam partial pressure of 90 degrees C of dew-points, and the flat band shift by the side of accumulation and some hysteresis are seen. In addition, the dotted line in this drawing shows the ideal C–V property which assumed to be carrier concentration: $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ and oxide-film thickness: 50nm, and was searched for in simulation. Drawing 2 processes the same sample as **** on the same thermal oxidation conditions, and is H₂. The C–V measurement result after performing heat treatment (1000 degrees C, 1 hour) to depend is shown, and the hysteresis is extinguished while a flat band shifts to the case of Ar, and reverse to an inversion side. In addition, the dotted line in this drawing shows the ideal C–V property which assumed to be carrier concentration: $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ and oxide-film thickness: 50nm, and was searched for in simulation.

[0012]

[Embodiment of the Invention] An example of the equipment configuration for carrying out this invention to drawing 4 is shown. The configuration shown in drawing 4 is a thing when performing

thermal oxidation by humidification oxygen, when based on desiccation oxygen, removes the bubbler for humidification (sign 1) and pure water (sign 2) in drawing 4, and should just supply direct drying oxygen to a humidification oxygen (wet O₂) feed pipe. In addition, drawing 4 shows the configuration in the case of using Ar as inert gas. Although work habits are explained later on, using drawing 4 for the process in connection with this invention, it is Ar and H₂ first. The decision approach of heat treatment time amount is described.

[0013] The thermal oxidation conditions of SiC, Ar heat treatment temperature, and H₂ Heat treatment temperature, Ar heat treatment time amount, and H₂ Fixed relation between heat treatment time amount and the shift amount of a flat band is. It hits carrying out this invention and is thermal oxidation conditions, Ar heat treatment temperature, and H₂. Heat treatment temperature is decided beforehand and it is Ar heat treatment and H₂. The proofreading experiment which asks for the relation between heat treatment time amount and a flat band shift amount is required. However, if the relation between heat treatment time amount and a flat band shift amount is known, it will once be thermal oxidation conditions, Ar heat treatment, and H₂. Ar and H₂ which deduct a flat band shift based on a proofreading experimental result, and are made into zero unless heat treatment temperature is changed It can decide on heat treatment time amount uniquely respectively, and a flat band shift can be made into zero by heat-treating this processing time.

[0014] Ar heat treatment and H₂ An example as a result of the proofreading experiment which asks for the relation between heat treatment time amount and a flat band shift amount is shown. The proofreading experiment about Ar heat treatment is first described among these proofreading experiments. The sample and processing conditions which were used are as follows. The sample used Si side of n mold 6 H-SiC. The carrier concentration of this sample is $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$. First, although oxidized thermally, in the example of this proofreading experiment, it oxidizes with humidification oxygen. the condition -- temperature: -- it is 1150-degree-C, oxidizing atmosphere:humidification oxygen (steam partial pressure is equivalent for 90 degrees C of dew-points), and thermal oxidation time amount:3 hours. Subsequently, it heat-treats in Ar ambient atmosphere. conditions -- temperature: -- it was 1150 degrees C and an Ar pressure:atmospheric pressure, and the processing time in the basis Ar of this condition was changed, and the processing time and a flat band shift amount were measured. A result is shown in drawing 3.

[0015] Moreover, H₂ The sample and processing conditions which were used about the proofreading experiment about heat treatment are as follows. the proofreading experiment of the above-mentioned [a sample] -- the same -- Si side of n mold 6 H-SiC -- it is -- carrier concentration -- $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ it is . Thermal oxidation conditions are the same as that of the above-mentioned, and are temperature:1150 degree-C, thermal oxidation ambient atmosphere:humidification oxygen (steam partial pressure is equivalent for 90 degrees C of dew-points), and thermal oxidation time amount:3 hours. Subsequently, H₂ It heat-treats in an ambient atmosphere. conditions -- temperature: -- 1000 degrees C and H₂ pressure: -- an atmospheric pressure -- it is -- basis H₂ of this condition The inside processing time was changed and the processing time and a flat band shift amount were measured. A result is shown in drawing 3. In addition, it is an oxidizing atmosphere H₂ It is H₂, once in permuting by the ambient atmosphere it performs an ambient atmosphere permutation after lowering coke oven temperature enough so that a chemical reaction may not occur or carries out evacuation of the reaction within the pipe one after oxidation termination, even if both ambient atmospheres are mixed. It cannot be overemphasized that caution of introducing an ambient atmosphere and preventing mixing of both ambient atmospheres is the need.

[0016] Above-mentioned thermal oxidation conditions, heat treatment-among Ar ambient atmosphere conditions, and H₂ As long as a sample is processed on heat treatment-among ambient atmosphere conditions, a flat band shift amount can be uniquely calculated from the processing time by drawing 3.

[0017] The process in connection with this invention is itemized like following 1. - 3.

[0018] 1. In drawing 4, open a bulb 1 (sign 10) in the state of close, oxidize thermally a bulb 2 (sign 11) and a bulb 3 (sign 12) in humidification oxygen, and it is the thermal oxidation film SiO₂

to a SiC front face. It forms.

[0019] 2. A bulb 2 (sign 11) is opened instead of closing for a bulb 1 (sign 10), charge Ar, perform heat treatment among Ar ambient atmosphere, and decrease a hysteresis. At this time, a flat band is shifted in the direction of accumulation.

[0020] 3. Open a bulb 3 (sign 12) instead of closing for a bulb 2 (sign 11), and it is H₂. It charges and is H₂. While performing heat treatment among an ambient atmosphere and extinguishing a hysteresis, it heat-treats according to the processing time determined that it will negate the shift amount of the flat band by above-mentioned process 2. based on the proofreading experiment, a flat band is shifted in the direction of an inversion, and a flat band shift is made into zero.

[0021] In addition, Ar and H₂ About heat treatment, i.e., above-mentioned process 2., and 3. in an ambient atmosphere, the sequence brings about the effectiveness that which is equivalent also as for the point.

[0022]

[Example] Hereafter, an example explains this invention concretely. In this example, Ar was used as inert gas. It sets in the example and is thermal oxidation conditions, Ar heat treatment temperature, and H₂. It supposes that it is the same as that of the above-mentioned proofreading experiment about heat treatment temperature, and is Ar and H₂ based on drawing 5. It decided on heat treatment time amount. Although drawing 5 is the same as that of above-mentioned drawing 3, in order to give explanation of an example intelligible, while rewriting using the absolute value of a flat band shift amount in the notation of a flat band shift, the auxiliary conductor for making heat treatment time amount easy to find etc. is written in addition. The auxiliary conductor of drawing 5 is Ar and H₂. It is for deciding on the heat treatment time amount which brings about the flat band shift of $\pm 2V$ by heat treatment, and is Ar and H₂ from this drawing. Heat treatment time amount is found with 3 hours and 9 minutes, 2 hours, and 15 minutes, respectively.

[0023] The sample used for the example and each processing conditions are described below. A sample is n mold 6 H-SiC, Si side, and carrier concentration. $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ It used and oxidized thermally on condition that the following first. In temperature, this oxidizing atmosphere has a steam partial pressure of 90 degrees C of dew-points, using humidification oxygen as 1150 degrees C and a thermal oxidation ambient atmosphere. Oxidation time amount was 3 hours. The oxide film of 50nm of thickness was formed on Si side of SiC by this thermal oxidation. The C-V property which produced and measured the MOS capacitor only by thermal oxidation to drawing 6 is shown. The gate electrode surface product of an MOS capacitor is $4.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$. A test frequency is 1MHz. Very greatly, the flat band shift shows the big hysteresis and, the way things stand, cannot apply this oxide film to an MOS mold component.

[0024] Subsequently, temperature: 1150 degree C, Ar pressure: It heat-treated in Ar ambient atmosphere on atmospheric pressure and the conditions for processing-time 3 hours and 9 minutes. The C-V property of the MOS capacitor which carried out stop production of the processing even by heat treatment among Ar ambient atmosphere is shown in drawing 7. the dotted line in this drawing -- carrier concentration: -- the ideal C-V property which assumed to be $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ and oxide-film thickness: 50nm, and was searched for in simulation is shown. A flat band shift and a hysteresis decrease and the flat band shift amount is decreasing to the value determined based on the proofreading experiment, 2V [i.e.,]. However, though a hysteresis is small, since it exists, if it is MOSFET, the shift of operating voltage, ON of a transistor, and the shift of OFF state voltage occur, and it is not suitable as a practical use component.

[0025] Furthermore, H₂ of last [sample / this] Heat treatment among an ambient atmosphere was performed. processing conditions -- temperature: -- 1000 degrees C and H₂ pressure: -- they are atmospheric pressure and processing-time 2 hours and 15 minutes. H₂ of last [drawing 8] The C-V property of the MOS capacitor produced about the sample which performed heat treatment among an ambient atmosphere is shown. the dotted line in this drawing -- carrier concentration: -- the ideal C-V property which assumed to be $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ and oxide-film thickness: 50nm, and was searched for in simulation is shown. A flat band shift also has 0V and no hysteresis. It turns out that this MOS capacitor shows the ideal C-V property, there is no

charge in the film in an oxide film, and there is not an oxide film / SiC interface state density.

[0026] It is the inert gas ambient atmosphere as stated above, after this invention oxidizes SiC thermally in oxygen or humidification oxygen, and H₂. By heat-treating in an ambient atmosphere, a hysteresis and a flat band shift are canceled from this oxide film, and the approach of improving the thermal oxidation film on SiC is offered.

[0027]

[Effect of the Invention] Formation of a high definition oxide film without hysteresis-less - flat band shift on SiC is attained by this invention, and it becomes producible [a practical use MOS mold component].

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the C-V property of the MOS capacitor at the time of heat-treating SiC in an after [thermal oxidation] Ar ambient atmosphere.

[Drawing 2] After [H₂] thermal oxidation of SiC It is drawing showing the C-V property of the MOS capacitor at the time of heat-treating in an ambient atmosphere.

[Drawing 3] After [Ar and H₂] thermal oxidation of SiC It is drawing showing the relation between the heat treatment time amount at the time of heat-treating in an ambient atmosphere, and the shift amount of a flat band.

[Drawing 4] It is drawing having shown typically an example of an equipment configuration which carries out this invention.

[Drawing 5] Although it is the same as that of drawing 3 , in order to give explanation of an example intelligible, while rewriting using the absolute value of a flat band shift amount in the notation of a shift of a flat band, it is drawing which wrote the auxiliary conductor for making heat treatment time amount easy to find etc. in addition.

[Drawing 6] It is drawing showing the C-V property of the MOS capacitor at the time of carrying out thermal oxidation processing of the SiC.

[Drawing 7] It is drawing showing the C-V property of the MOS capacitor at the time of heat-treating SiC in an after [thermal oxidation] Ar ambient atmosphere.

[Drawing 8] SiC is heat-treated in an after [thermal oxidation] Ar ambient atmosphere, and it is H₂ further. It is drawing showing the C-V property of the MOS capacitor at the time of heat-treating in an ambient atmosphere.

[Description of Notations]

- 1 -- Bubbler for humidification,
- 2 -- Pure water,
- 3 -- Heater for heating,
- 4 -- SiC wafer,
- 5 -- Wafer susceptor,
- 6 -- Humidification oxygen feed pipe,
- 7 -- Ar feed pipe,
- 8 -- H₂ Feed pipe,
- 9 -- Coil,
- 10 -- Bulb 1,
- 11 -- Bulb 2,
- 12 -- Bulb 3.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-199497

(43) 公開日 平成9年(1997)7月31日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/316			H 0 1 L 21/316	P
21/324			21/324	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-8557

(22) 出願日 平成8年(1996)1月22日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 坂本 光

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72) 発明者 西川 猛

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72) 発明者 寺田 敏行

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(74) 代理人 弁理士 八田 幹雄 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 SiCの熱酸化膜の改善方法

(57) 【要約】

【課題】 SiC単結晶上に形成された熱酸化膜を用いたMOSキャパシターのC-V特性のヒステリシス、フラットバンドシフトを解消するための熱酸化膜特性を向上させる方法を提供する。

【解決手段】 SiCを熱酸化した後、Ar、He、N₂などの不活性ガス雰囲気およびH₂雰囲気中の熱処理を行うことにより同酸化膜からヒステリシス、フラットバンドシフトを解消する。ヒステリシス解消に当たっては、H₂雰囲気中の熱処理により行う。また、フラットバンドシフトを解消に当たっては、不活性ガスによる熱処理で発生するアキュムレーション方向へのフラットバンドシフトとH₂処理により発生するインバージョン方向へのフラットバンドシフトを相殺させることにより実現する。不活性ガスおよびH₂雰囲気中の熱処理については、その順序はどちらが先でも同等の効果をもたらす。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 SiC単結晶基板の熱酸化膜の改善方法において、酸化する工程に続き、水素によりアニールする工程と、不活性ガスによりアニールする工程を有することを特徴とするヒステリシスおよびフラットバンドシフトを低減するSiCの熱酸化膜の改善法。

【請求項2】 前記不活性ガスによるアニールする時間と水素によりアニールする時間は、フラットバンドシフトのそれぞれによるシフト量を補償するように選択することを特徴とする請求項1に記載のヒステリシスおよびフラットバンドシフトを低減するSiCの熱酸化膜の改善法。

【請求項3】 酸化されたSiC単結晶基板に対して、予め不活性ガスでのアニール時間によるフラットバンドシフトのアクキュレーション側への変化と、水素でのアニール時間によるフラットバンドシフトのインバージョン側への変化を測定し、それらが相殺されるよう、それぞれのアニール時間を決定し、不活性ガスによるアニールと水素によるアニールを行うことを特徴とするヒステリシスおよびフラットバンドシフトを低減するSiCの熱酸化膜の改善法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高電圧・大電流を扱う電力用半導体素子または高温・放射線環境下で使用する耐環境用半導体素子として利用されるSiC単結晶において、従来技術で同単結晶上に作製した熱酸化膜からMOSキャパシター(MOS capacitor)で評価した場合のヒステリシスおよびフラットバンドシフトの両方を解消する熱酸化膜の改善方法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】 SiC半導体は、高電圧・大電流を扱う電力用半導体素子または高温・放射線環境下で使用する耐環境用半導体素子用材料として用いられる。SiCは、Siと同様に酸化雰囲気中、例えば、O₂ または加湿酸素(wet O₂)中で処理することで表面にSiO₂から成る自己酸化膜を形成する点で、GaAsをはじめとする他の化合物半導体と際違った差異を示している。

【0003】 SiCの熱酸化については、古くはR.F. Adamskyらが文献["Oxidation of Silicon Carbide in the Temperature Range 1200 deg. C to 1500 deg. C

" ; J. Phys. Chem. vol 63, 1959] において技術開示しており、近年では加納らが日本学術振興会第10回有機薄膜研究会(H6. 12. 9)で加湿酸素による熱酸化膜形成方法を、また、E. Stein von Kamienskiらは、文献["Effects of Ar and H₂ annealing on the electrical properties of oxides on 6H SiC" ; Materials Science and Engineering B29(1995)131-133]

で加湿酸素による熱酸化後ArまたはAr+H₂ 雰囲気

により熱処理する方法を技術開示している。

【0004】 しかしながら、加納ら、E. Stein von Kamienski らの手法によっても、酸化膜の特性をMOSキャパシターによるC-V測定で評価した場合、依然としてフラットバンドシフト、ヒステリシスまたはその両方が現れており、例えばMOSFETを作製した場合、トランジスターの動作点のシフトが発生しMOS型素子実用化を困難にしている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 SiC上の酸化膜を用いることによりMOS型素子が作製可能であるが、酸化膜には膜中電荷の無いこと、酸化膜/SiC界面準位の無いことが要求される。ところが、従来技術では前述の要請に答えられない。本発明が解決しようとする課題は、同酸化膜からヒステリシス、フラットバンドシフトを解消し熱酸化膜を改善する方法を提供するであり、本発明によりSiC製MOS型素子の実用化が可能となる。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するための手段は、SiC単結晶基板の熱酸化膜の改善方法において、酸化する工程に続き、水素によりアニールする工程と、不活性ガスによりアニールする工程を有することを特徴とするヒステリシスおよびフラットバンドシフトを低減するSiCの熱酸化膜の改善法による。

【0007】 また、本発明の課題解決手段は、前記不活性ガスによるアニール(熱処理)する時間と水素によりアニールする時間は、フラットバンドシフトのそれぞれによるシフト量を補償するように選択することを特徴とする前記ヒステリシスおよびフラットバンドシフトを低減するSiCの熱酸化膜の改善法による。

【0008】 さらに、本発明の課題解決手段は、酸化されたSiC単結晶基板に対して、予め不活性ガスでのアニール時間によるフラットバンドシフトのアクキュレーション(accumulation; 蓄積)側への変化と、水素でのアニール時間によるフラットバンドシフトのインバージョン(inversion; 反転)側への変化を測定し、それらが相殺されるよう、それぞれのアニール時間を決定し、不活性ガスによるアニールと水素によるアニールを行うことを特徴とするヒステリシスおよびフラットバンドシフトを低減するSiCの熱酸化膜の改善法による。

【0009】 以下に、本発明の課題を解決するための手段を詳しく説明する。

【0010】 酸素または加湿酸素中で熱酸化後、Ar、He、N₂をはじめとする不活性ガスおよびH₂による熱処理を順次行う。酸素による熱酸化の条件としては、温度は1000~1200℃、最も好ましくは1050~1150℃である。また、加湿酸素による熱酸化の場合、温度条件については酸素による熱酸化と同一であり、加湿量は露点で表すと85~95℃、最も好ましく

は90℃である。熱処理に際しては、不活性ガスおよびH₂のどちらを先に処理してももたらされる効果は同じである。不活性ガスによる熱処理はフラットバンドをアキュムレーション方向にシフトさせる効果を持ち、一方、H₂はフラットバンドをインバージョン方向にシフトさせる効果を持つので、不活性ガス次いでH₂、またはH₂次いで不活性ガスによる熱処理を順次行うことによりフラットバンドシフトの無い熱酸化膜を形成できる。また、不活性ガスによる熱処理はヒステリシス低減に効果があるがヒステリシスを皆無にする作用は無いのに対して、H₂による熱処理はヒステリシスを皆無にする作用を持つのでヒステリシス解消はH₂中熱処理でおこなう。不活性ガスによる熱処理温度は1000~1200℃、最も好ましくは1150℃で行う。また、H₂による熱処理温度は900~1100℃、最も好ましくは1000℃で行う。図1、2に熱処理雰囲気とC-V測定におけるフラットバンドシフトの方向およびヒステリシスの状態を示す。

【0011】図1は、n型6H-SiC、Si面、キャリア濃度： $3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ の試料を温度：1150℃、露点90℃相当の水蒸気分圧を有する加湿酸素を用いて3時間熱酸化して形成した膜厚50nmの酸化膜にArによる熱処理（1150℃、3時間）を行った後のC-V測定結果を示しており、アキュムレーション側へのフラットバンドシフトと若干のヒステリシスが見られる。なお、同図中の点線はキャリア濃度： $3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、酸化膜厚：50nmと仮定しシミュレーションで求めた理想的なC-V特性を示している。図2は上述と同一の試料を同一の熱酸化条件で処理し、H₂による熱処理（1000℃、1時間）を行った後のC-V測定結果を示しており、フラットバンドはArの場合と逆にインバージョン側へずれる一方、ヒステリシスは消滅している。なお、同図中の点線はキャリア濃度： $3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、酸化膜厚：50nmと仮定しシミュレーションで求めた理想的なC-V特性を示している。

【0012】

【発明の実施の形態】図4に本発明を実施するための装置構成の一例を示す。図4に示す構成は加湿酸素による熱酸化を行うときのもので、乾燥酸素による場合には図4中の加湿用バブラ（符号1）および純水（符号2）を取り外し加湿酸素（wet O₂）給気管に直接乾燥酸素を供給すればよい。なお、図4は不活性ガスとしてArを用いる場合の構成を示している。本発明に関わる工程を図4を用いつつ作業手順を追って説明するが、まずはじめに、ArおよびH₂の熱処理時間の決定方法について述べる。

【0013】SiCの熱酸化条件、Ar熱処理温度およびH₂熱処理温度、Ar熱処理時間およびH₂熱処理時間とフラットバンドのシフト量の間には一定の関係がある。本発明を実施するに当たり、熱酸化条件、Ar熱処

理温度およびH₂熱処理温度を予め決めてAr熱処理およびH₂熱処理時間とフラットバンドシフト量の関係を求める校正実験が必要である。ただし、一旦、熱処理時間とフラットバンドシフト量の関係が判れば、熱酸化条件、Ar熱処理およびH₂熱処理温度を変えない限り、校正実験結果に基づいてフラットバンドシフトを差し引きゼロにするようなArおよびH₂の熱処理時間を各々一義的に決めることができ、該処理時間の熱処理を行うことによってフラットバンドシフトをゼロにする事ができる。

【0014】Ar熱処理およびH₂熱処理時間とフラットバンドシフト量の関係を求める校正実験の結果の一例を示す。本校正実験のうち、まずAr熱処理に関する校正実験について述べる。使用した試料および処理条件は下記の通りである。試料はn型6H-SiCのSi面を用いた。本試料のキャリア濃度は $3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ である。まず、熱酸化を行うが、本校正実験の例では加湿酸素で酸化を行う。その条件は温度：1150℃、酸化雰囲気：加湿酸素（水蒸気分圧は露点90℃相当）、熱酸化時間：3時間である。次いで、Ar雰囲気中で熱処理を行う。条件は温度：1150℃、Ar圧力：大気圧で、この条件のもとAr中処理時間を変えて、処理時間とフラットバンドシフト量を測定した。結果を図3に示す。

【0015】また、H₂熱処理に関する校正実験について、使用した試料および処理条件は下記の通りである。試料は前述の校正実験と同じくn型6H-SiCのSi面で、キャリア濃度は $3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ である。熱酸化条件も前述と同様で温度：1150℃、熱酸化雰囲気：加湿酸素（水蒸気分圧は露点90℃相当）、熱酸化時間：3時間である。次いで、H₂雰囲気中で熱処理を行う。条件は温度：1000℃、H₂圧力：大気圧で、この条件のもとH₂中処理時間を変えて、処理時間とフラットバンドシフト量を測定した。結果を図3に示す。なお、酸化雰囲気をH₂雰囲気に置換するに当たり、両雰囲気が混合しても化学反応が起こらないように炉温を十分下げてから雰囲気置換を行うか、または、酸化終了後一旦反応管内を真空排気してからH₂雰囲気を導入し両雰囲気の混合を防ぐなどの注意が必要なのは言うまでもない。

【0016】上述の熱酸化条件、Ar雰囲気中熱処理条件、H₂雰囲気中熱処理条件で試料の処理を行う限りは、図3により処理時間からフラットバンドシフト量を一義的に求めることができる。

【0017】本発明に関わる工程は下記の1.~3.のように箇条書きされる。

【0018】1. 図4においてバルブ2（符号11）およびバルブ3（符号12）を閉の状態バルブ1（符号10）を開けて加湿酸素中で熱酸化を行い、SiC表面に熱酸化膜SiO₂を形成する。

【0019】2. バルブ1 (符号10) を閉じ替わりにバルブ2 (符号11) を開けてArを給気しAr雰囲気中熱処理を行い、ヒステリシスを減少させる。このとき、フラットバンドはアキュミュレーションの方向にシフトする。

【0020】3. バルブ2 (符号11) を閉じ替わりにバルブ3 (符号12) を開けてH₂を給気しH₂雰囲気中熱処理を行いヒステリシスを消滅させると共に、上述の工程2. によるフラットバンドのシフト量を打ち消すように校正実験に基づき決定された処理時間に従って熱処理を行い、フラットバンドをインバージョンの方向にシフトさせフラットバンドシフトをゼロにする。

【0021】なお、ArおよびH₂ 雰囲気中の熱処理、すなわち前述の工程2. および3. については、その順序はどちらが先でも同等の効果をもたらす。

【0022】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。本実施例では不活性ガスとしてArを用いた。実施例においては熱酸化条件、Ar熱処理温度およびH₂ 熱処理温度については前述の校正実験と同一とし図5をもとにArおよびH₂ の熱処理時間の決定を行った。図5は前述の図3と同一であるが、実施例の説明を分かり易くするためにフラットバンドシフトの表記に当たってフラットバンドシフト量の絶対値を用いて書き直すと共に熱処理時間を求めやすくするための補助線などを付記したものである。図5の補助線はArおよびH₂ の熱処理により±2Vのフラットバンドシフトをもたらす熱処理時間を決定するためのもので、同図からArおよびH₂ の熱処理時間はそれぞれ3時間9分、2時間15分と求められる。

【0023】実施例に用いた試料および各処理条件を以下に記す。試料はn型6H-SiC、Si面、キャリア濃度 $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ を用い、まず、以下の条件で熱酸化を行った。温度は1150℃、熱酸化雰囲気としては加湿酸素を用い、本酸化雰囲気は露点90℃相当の水蒸気分圧を持つ。酸化時間は3時間であった。本熱酸化によりSiCのSi面上に膜厚50nmの酸化膜を形成した。図6に熱酸化のみでMOSキャパシターを作製し測定したC-V特性を示す。MOSキャパシターのゲート電極面積は $4.9 \times 10^{-4} \text{cm}^2$ で測定周波数は1MHzである。フラットバンドシフトが非常に大きく、また、大きなヒステリシスを示しており、このままでは本酸化膜をMOS型素子に適用できない。

【0024】次いで、温度：1150℃、Ar圧力：大気圧、処理時間3時間9分の条件でAr雰囲気中で熱処理を行った。図7にAr雰囲気中熱処理までで処理を止め作製したMOSキャパシターのC-V特性を示す。同図中の点線はキャリア濃度： $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 、酸化膜厚：50nmと仮定しシミュレーションで求めた理想的なC-V特性を示している。フラットバンドシフトお

よびヒステリシスは減少し、フラットバンドシフト量は校正実験に基づいて決定した値、即ち2Vに減少している。但し、ヒステリシスが僅少なながら存在するため、MOSFETであれば動作電圧のシフト、トランジスタのオン、オフ電圧のシフトが発生し実用素子としては適さない。

【0025】更に、本試料に最終のH₂ 雰囲気中熱処理を行った。処理条件は温度：1000℃、H₂ 圧力：大気圧、処理時間2時間15分である。図8に最終のH₂ 雰囲気中熱処理を行った試料について作製したMOSキャパシターのC-V特性を示す。同図中の点線はキャリア濃度： $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 、酸化膜厚：50nmと仮定しシミュレーションで求めた理想的なC-V特性を示している。フラットバンドシフトは0V、ヒステリシスも皆無である。本MOSキャパシターは理想的なC-V特性を示しており、酸化膜に膜中電荷が無く、酸化膜/SiC界面準位の無いことが判る。

【0026】以上で述べたように、本発明は、SiCを酸素または加湿酸素中で熱酸化した後、不活性ガス雰囲気およびH₂ 雰囲気中で熱処理を行うことにより同酸化膜からヒステリシス、フラットバンドシフトを解消し、SiC上の熱酸化膜を改善する方法を提供するものである。

【0027】

【発明の効果】本発明によりSiC上にヒステリシス無し・フラットバンドシフト無しの高品位酸化膜の形成が可能となり、実用MOS型素子の作製が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 SiCを熱酸化後Ar雰囲気中で熱処理した場合のMOSキャパシターのC-V特性を示す図である。

【図2】 SiCを熱酸化後H₂ 雰囲気中で熱処理した場合のMOSキャパシターのC-V特性を示す図である。

【図3】 SiCを熱酸化後ArおよびH₂ 雰囲気中で熱処理した場合の熱処理時間とフラットバンドのシフト量の関係を示す図である。

【図4】 本発明を実施する装置構成の一例を模式的に示した図である。

【図5】 図3と同一であるが、実施例の説明を分かり易くするためにフラットバンドのシフトの表記に当たってフラットバンドシフト量の絶対値を用いて書き直すと共に熱処理時間を求めやすくするための補助線などを付記した図である。

【図6】 SiCを熱酸化処理した場合のMOSキャパシターのC-V特性を示す図である。

【図7】 SiCを熱酸化後Ar雰囲気中で熱処理した場合のMOSキャパシターのC-V特性を示す図である。

【図8】 SiCを熱酸化後Ar雰囲気中で熱処理し、

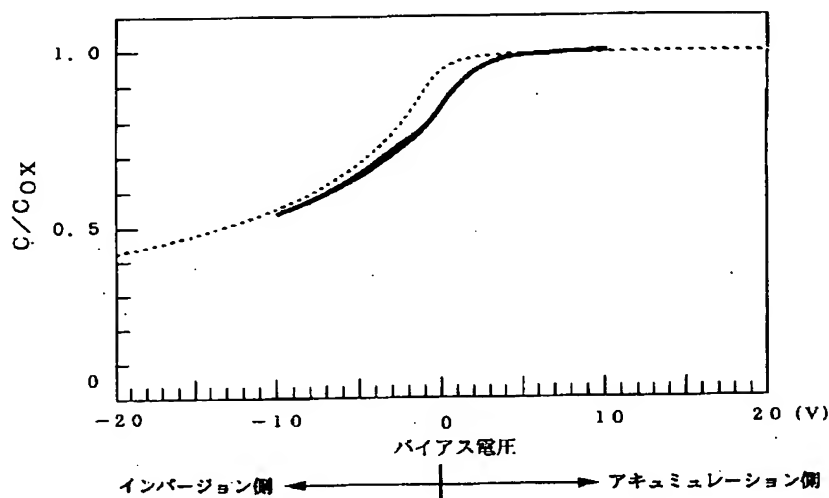
更にH₂ 雰囲気中で熱処理した場合のMOSキャパシタ一のC-V特性を示す図である。

【符号の説明】

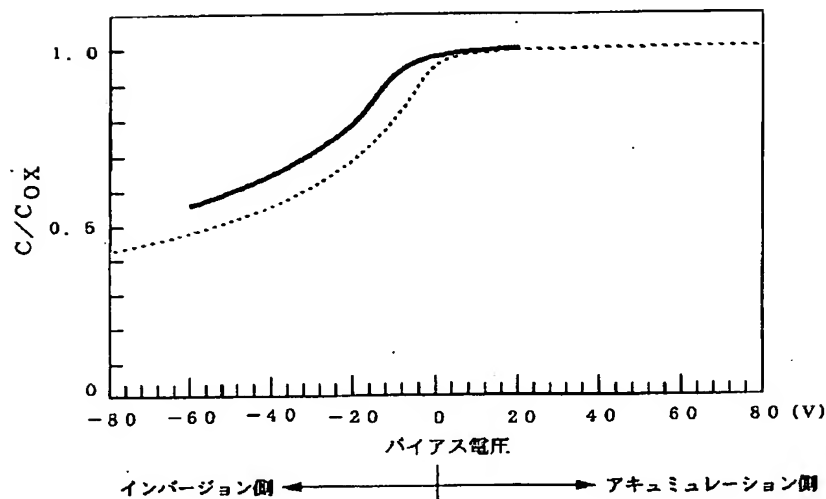
- 1…加湿用バブラ、
- 2…純水、
- 3…加熱用ヒーター、
- 4…SiCウェハ、
- 5…ウェハ支持台、

- 6…加湿酸素給気管、
- 7…Ar 給気管、
- 8…H₂ 給気管、
- 9…反応管、
- 10…バルブ1、
- 11…バルブ2、
- 12…バルブ3。

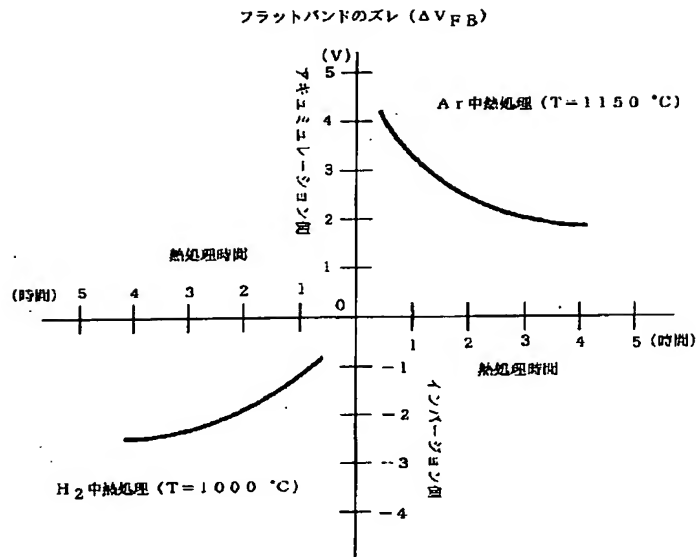
【図1】



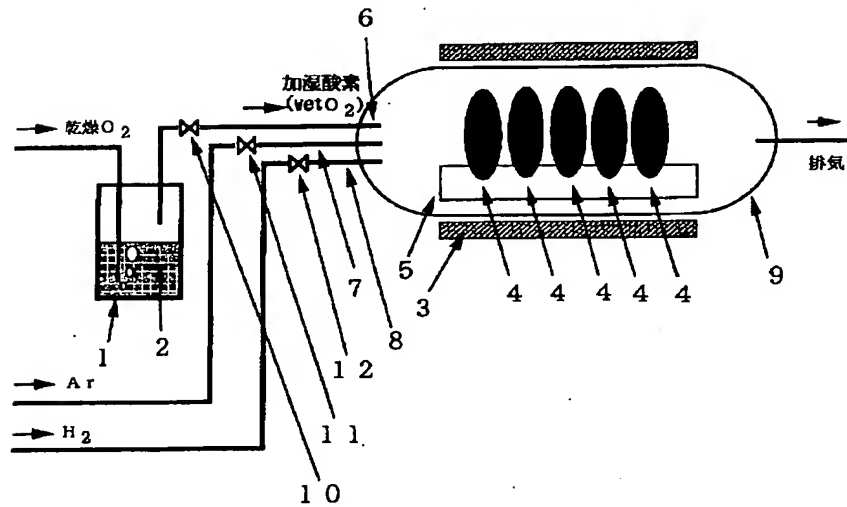
【図2】



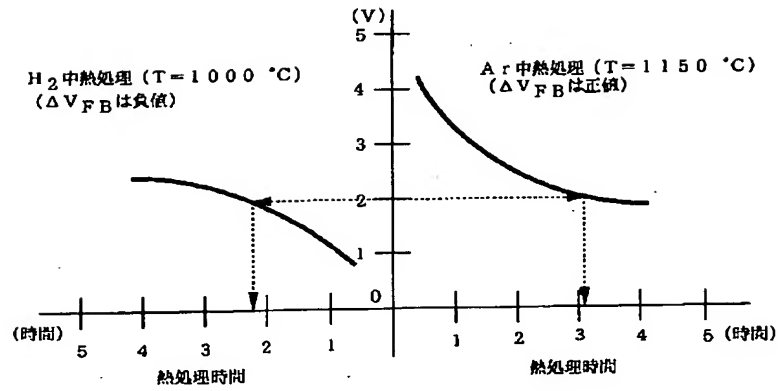
【図 3】



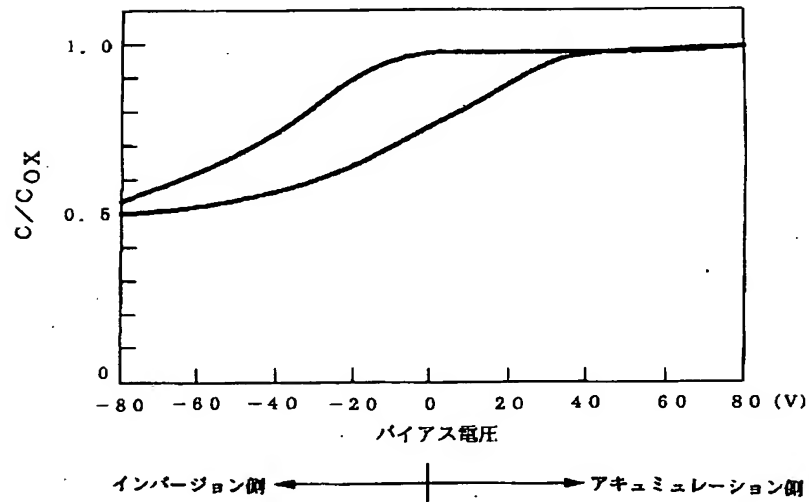
【図 4】



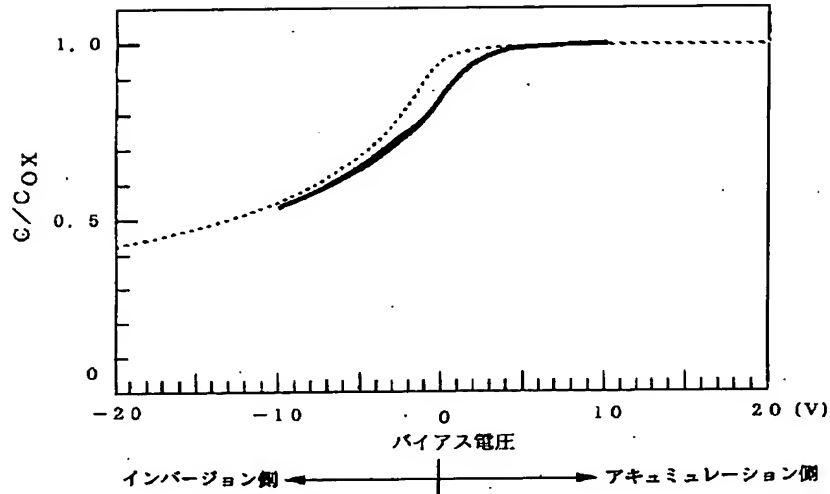
【図5】

フラットバンドのズレ ($|\Delta V_{FB}|$)

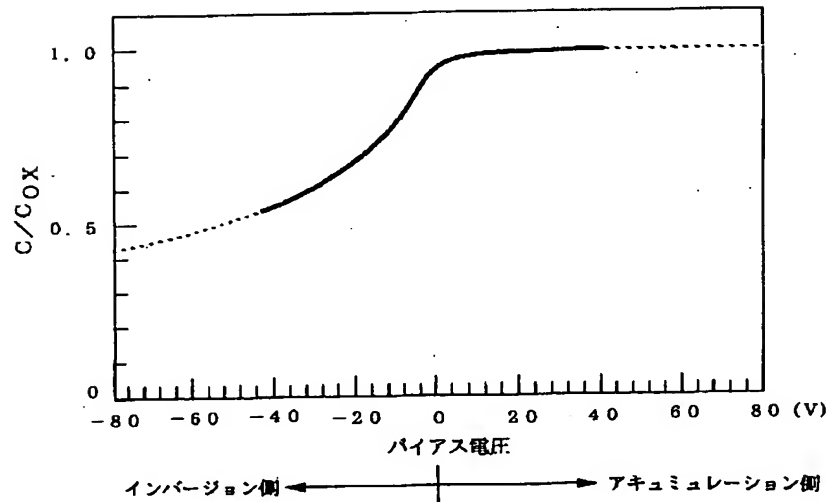
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 星野 泰三
 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日
 本製鐵株式会社技術開発本部内